

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

Organicko - anorganické nanokompozitní materiály

Organic - inorganic nanocomposite materials

Autor:

Kateřina Šulcová

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.

Ostrava 2015

Zadání bakalářské práce

Student: **Kateřina Šulcová**

Studijní program: B3942 Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie

Téma: **Organicko - anorganické nanokompozitní materiály**
Organic - inorganic nanocomposite materials

Zásady pro vypracování:

Cílem bakalářské práce je sledování vlivu organického plniva na bázi chlorhexidinu na strukturní a fázové vlastnosti komplexního organicko - anorganického nanokompozitního materiálu. Bakalářská práce bude tvořena třemi částmi, které budou dále členěny.

1. Teoretická část bude řešena formou literární rešerše na téma:
 - anorganické nanokompozitní materiály;
 - komplexní organicko - anorganické nanokompozitní materiály;
 - metody a podmínky přípravy nanokompozitních materiálů;
 - základní vlastnosti a praktické využití komplexních organicko - anorganických nanokompozitních materiálů.
2. Experimentální část bude zaměřena na:
 - charakterizaci a popis vstupních komponent;
 - přípravu experimentálních vzorků na bázi nanokompozitního materiálu chlorhexidine ZnO/vermikulit;
 - strukturní, fázovou a elementární charakterizaci nanokompozitních materiálů.

V rámci experimentální práce budou využity metody: skenovací elektronová mikroskopie, rentgenová difrakční analýza, infračervená spektroskopie, rentgenová fluorescenční analýza, analýzy velikosti částic a analýza velikosti specifického povrchu.
3. V závěrečné části budou shrnuty a vyhodnoceny výsledky bakalářské práce.

Seznam doporučené odborné literatury:

1. WITOON, T., T. PERMSIRIVANICH, M. CHAREONPANICH. Chitosan-assisted combustion synthesis of CuO-ZnO nanocomposites: Effect of pH and chitosan concentration. *Ceramics International*. 2012, Vol. 3, No. 39, pp. 3371-3375.
2. WANG, Z., Y. SHEN, M. HAAPASALO. Dental materials with antibiofilm properties. *Dental Materials*. 2014, Vol. 30, No. 2, pp. e1-e16.
3. HOLEŠOVÁ, S., J. ŠTEMBÍREK, L. BARTOŠOVÁ, G. PRAŽANOVÁ, M. VALÁŠKOVÁ, M. SAMLÍKOVÁ and E. PAZDIORA. Antibacterial efficiency of vermiculite/chlorhexidine nanocomposites and results of the in vivo test of harmlessness of vermiculite. *Materials Science and Engineering: C*. 2014, Vol. 42, No. 1, pp. 466-473.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách Centra nanotechnologií.


Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.**

Datum zadání: 20.10.2014

Datum odevzdání: 15.05.2015


prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry




prof. Ing. Petr Noskovič, CSc.
prorektor pro studium

Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne.....

podpis

Prohlášení o využití výsledků práce

Prohlašuji, že:

- jsem byla seznámena, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- беру на ведо́мí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“ má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB – TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- было́ с́jednáv́ано, že s VŠB – TUO v případě zájmy z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- было́ с́jednáv́ано, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- беру на ведо́мí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne 15. 5. 2015

..... Kateřina Šulcová

jméno a příjmení studenta

..... Břenkova 7, Ostrava 3

adresa trvalého pobytu studenta

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala Ing. Karle Čech Barabaszové, Ph.D. za odborné rady a věcné připomínky, které mi poskytla v průběhu psaní bakalářské práce. Také bych ráda poděkovala Ing. Sylvě Holešové, Ph.D. za pomoc při realizaci a vyhodnocení experimentální části.

Abstrakt

Předmětem této bakalářské práce je příprava nanokompozitního materiálu na bázi vermikulit/oxid zinečnatý/chlorhexidin mechanochemickým procesem a interkalací. Vermikulit byl využit jako inertní matrice, především pro svou ojedinělou schopnost zvětšit svůj objem a přijmout tak do své krystalové struktury velké organické molekuly.

Charakter a tvar nanokompozitních částic byl analyzován prostřednictvím skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Metodami rentgenové difrakční analýzy (RTG) a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací byla provedena strukturní a fázová analýza. Vzorky byly také podrobeny analýze velikosti částic a obsahu organického uhlíku.

Klíčová slova: nanokompozitní materiály, vermikulit, oxid zinečnatý, chlorhexidin

Abstract

This work deals with nanocomposites based on vermiculite/ZnO/chlorhexidine prepared by mechanochemical activation and intercalation. Vermiculite has been used as inert matrix especially for its ability to expand its volume and accept huge organic molecules into its crystal structure.

Character and shape of nanocomposite particles have been studied using scanning electron microscopy (SEM). Structural and phase analysis has been performed using X-ray diffraction (XRD) method and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Particle size distribution and total carbon concentration has been characterized.

Key words: nanocomposite materials, vermiculite zinc oxide, chlorhexidine.

Obsah

1	ÚVOD	10
2	TEORETICKÁ ČÁST	12
2.1	Nanokompozitní materiály	12
2.2	Metody a podmínky přípravy nanokompozitních materiálů	13
2.2.1	Mechanické procesy přípravy	13
2.2.2	Mechanochemické metody	14
2.2.3	Metoda sol-gel	16
2.3	Anorganické nanokompozitní materiály	18
2.3.1	Jílové minerály pro nanokompozitní materiály	19
2.3.2	Oxidy kovů pro nanokompozitní materiály	20
2.4	Organicko-anorganické nanokompozitní materiály	22
2.4.1	Antibakteriální nanokompozitní materiály	23
2.5	Vlastnosti a praktické využití organicko-anorganických nanokompozitních materiálů	27
3	CÍL BAKALÁŘSKÉ PRÁCE	30
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
4.1	Mechanochemická příprava anorganického nanokompozitního materiálu	31
4.2	Interkalace organického plniva	31
4.3	Charakterizace organicko-anorganického nanokompozitního materiálu	32
4.4	Rentgenová difrakční analýza	32
4.5	Charakterizace obsahu uhlíku	35
4.6	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	36
4.7	Analýza velikosti částic	39
4.8	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	40
5	ZÁVĚR	43

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

CH	chlorhexidin
CP	cetylpyridinium
CPB	cetylpyridinium bromid
CuO	oxid měďnatý
CNT	uhlíkaté nanotrubičky
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
IČ spektra	infračervená spektra
Mt	montmorillonit
RTG	rentgenová difrakční analýza
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
Ver	vermikulit
Ver/ZnO	vermikulit/ oxid zinečnatý
XRFS	fluorescenční spektroskopie
ZnO	oxid zinečnatý

1 ÚVOD

Když v roce 1959 Richard Feynman představil svou přednášku s názvem „*There's Plenty of Room at the Bottom*“ („*Tam dole je spousta místa*“), nikdo v té době nepředpovídal, jak enormní dopad to bude mít na další vývoj vědy. Představil tím nový svět, svět kde se již neprojevují makroskopické vlastnosti, otevřel svět nanotechnologií.

Od tohoto okamžiku se staly nanotechnologie oborem budoucnosti, oborem zabývajícím se vlastnostmi, tvorbou a přípravou materiálů, kde se alespoň jeden rozměr vyskytuje ve velikosti menší než sto nanometrů. Cílem nanotechnologií je cíleně ovládat a manipulovat s jednotlivými atomy a molekulami s co možná nejmenším dopadem na lidský organismus a životní prostředí. V současnosti nacházejí nanotechnologie uplatnění téměř ve všech oblastech běžného života od elektroniky, strojírenství, vojenství, přes zdravotnictví, potravinářství až po kosmický průmysl.

S vývojem nových výrobních technologií a metod nacházejí uplatnění nové progresivní nanokompozitní materiály. Obecně jsou nanokompozitní materiály tvořeny ze dvou a více složek, přičemž alespoň jedna se vyskytuje v rozměrech menších než sto nanometrů. Cílené slučování jednotlivých složek umožňuje nejen vylepšit určité vlastnosti materiálu, ale také vytvořit materiály zcela nové. Konečné vlastnosti materiálu pak závisí nejen na vlastnostech dílčích složek, ale především na jejich morfologii a mezifázových vlastnostech [1].

Organicko-anorganické nanokompozitní materiály představují perspektivní látky disponující unikátními vlastnostmi zejména v oblasti antibakteriální aktivity. Transport léčiv a aktivních látek na cílené místo v organismu je zajištěn ukotvením léčiva na vhodný nosič, který zajistí i jeho postupné uvolňování. Vzhledem k vysoké stabilitě a schopnosti přijmout do své struktury cizí molekuly se vrstevnaté silikáty jeví jako nejvhodnější nosiče. Nanokompozitní materiály na bázi oxidu zinečnatého a chlorhexidinu ve formě plniva jsou široce známé jako chemická antiseptická a antibakteriální činidla, velice účinná vůči gramnegativním a grampozitivním bakteriím.

Cílem bakalářské práce je teoreticky popsat a v rámci experimentální části připravit a následně charakterizovat nanokompozitní materiál vermikulit/oxid zinečnatý/chlorhexidin. Vermikulit byl použit jako inertní matrice, zejména pro schopnost zvětšit svůj objem a do své struktury tak přijmout velké organické molekuly chlorhexidinu.

Pomocí mechanochemického procesu byl zprvu připraven anorganický nanokompozitní materiál Ver/ZnO, do jehož struktury byly následně intekalovány organické molekuly chlorhexidinu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Nanokompozitní materiály

Nanokompozitní materiály patří mezi materiály, jež jsou tvořeny ze dvou nebo více odlišných složek, přičemž jedna z nich se vyskytuje ve velikosti menší než sto nanometrů. Obecně je termín nanokompozitní materiál charakterizován jako inertní matrice, v níž jsou rovnoměrně dispergovány aktivní nanostrukturovaná plniva (velmi často nanočástice) jiné látky disponující novými vlastnostmi (např. optickými, elektrickými nebo magnetickými). Stěžejním úkolem nanostrukturovaných plniv je zpevnit výsledný nanokompozitní materiál. Úlohou inertní matrice je důkladně pojít jednotlivá nanostrukturovaná plniva dohromady a zamezit výměně částic s okolím. Konečné rysy materiálu závisí nejen na kvalitě samotných složek, ale také na morfologii a mezifázových attributech dané látky. Vhodnou kombinací nanokompozitních komponent lze získat zcela nové materiály s ojedinělými vlastnostmi [1].

V závislosti na typu matrice lze nanokompozitní materiály rozdělit do třech hlavních skupin. Nanokompozitní materiály na bázi:

- 1) kovů (kovové nanokompozitní materiály), např.: Fe-Cr/ Al_2O_3 , Ni/ Al_2O_3 , Co/Cr, Fe/MgO, Al/CNT, Mg/CNT, Cu-Sn/CNT;
- 2) polymerů (polymerní nanokompozitní materiály), např.: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, SiO_2/Ni , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ a
- 3) keramiky (keramické nanokompozitní materiály), např.: termoplast/termoset, polymer/vrstevnaté silikáty, polymer/ TiO_2 , polymer/CNT

V současné době je nejpoužívanější a nepopulárnější kombinace anorganického plniva s polymerní matricí, která vytváří organicko-anorganický nanokompozitní materiál [2].

Nanokompozitní materiály nejsou pouze synteticky připravené materiály, ale lze se s nimi setkat v běžné přírodě, nacházejí se totiž v kostech či pláštích skořápky abalon. V současné době nacházejí uplatnění v širokém spektru aplikací, od izolací budov přes ochranné UV gely, až po přenos léčiv [2].

2.2 Metody a podmínky přípravy nanokompozitních materiálů

Metody a podmínky přípravy patří mezi klíčové části vedoucí k výrobě nanokompozitních materiálů s optimálními vlastnostmi. Každá metoda vyžaduje specifické podmínky a zacházení, avšak ne všechny přispívají k vývoji nových nanostrukturovaných materiálů.

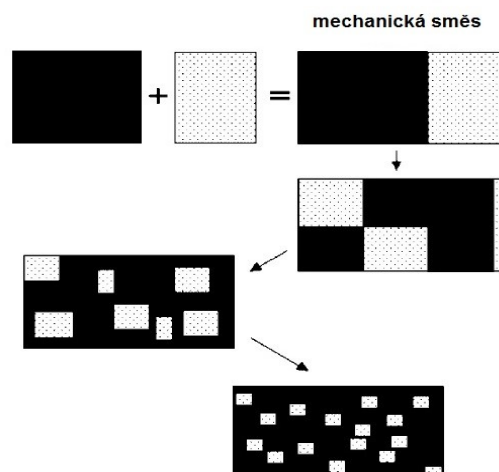
Podobně jako u většiny metod přípravy nanomateriálů, lze také obecně postup přípravy nanokompozitních materiálů popsat dvěma způsoby: (1) bottom-up, neboli zdola-nahoru, kde jsou nanokompozitní materiály připravovány na základě jejich samouspořádání, a (2) top-down (shora-dolů), kde dochází k rozpadu materiálu o velikosti desítek mikrometrů a následné přeměně na nanostrukturu. Metoda shora dolů je hojně využívána pro přípravu nanokompozitních materiálů na bázi jílový minerál/kov. Zatímco metoda zdola-nahoru umožňuje cíleně kontrolovat velikost částic a proto jsou touto metodou připravovány obzvláště polymerní nanokompozitní materiály [3].

Dle použitého přístupu jsou k přípravě nanokompozitních materiálů voleny různé metody přípravy, jako jsou mechanická syntéza, sol-gel metody, precipitační techniky, metoda rozprašovací pyrolýzy (z angl. spray pyrolysis), elektroděpoziční techniky, aj.[4].

2.2.1 Mechanické procesy přípravy

Mechanické procesy přípravy, resp. mletí, představuje jednu z metod přípravy anorganických nanokompozitních materiálů na bázi kovů a jejich oxidů. Využívá rozpadu původních látek (prekurzorů) ke vzniku nové aktivní látky (fáze). Klíčovým parametrem tohoto procesu se stává výběr vhodných podmínek mletí, chemická cesta přípravy a poměr vstupních surovin [4].

Samotný proces je relativně jednoduchý, efektivní a je schopen vyprodukovat nanočástice o rozdílné velikosti. Směs původních látek (prekurzorů) je vpravena do uzavíratelné mlecí komory (např. korund, achát, wolfram) s mlecími tělesy, kde se podrobí vysoce energetickým nárazům. V důsledku definovaných pohybů mlecí nádoby a mlecích těles dochází ke tření mezi mlecími tělesy, zpracovávaným materiálem a stěnami nádoby, což zapříčiňuje změnu velikosti částic, deformaci, mísení a růst částic nových. Mechanický proces vzniku nanokompozitních materiálů lze obecně popsat dle obr. 1. V průběhu procesu dochází k chemickým reakcím, jež vedou ke změně fyzikálně-chemických vlastností, morfologie částic či zvýšení plasticity nově vzniklé fáze, resp. mechanické směsi [4].



Obr. 1: Schéma tvorby nanokompozitních materiálů mechanickým procesem [4].

Ramadan a kol. zkoumali vliv mechanického mletí za různých podmínek na strukturu Na^+ -montmorillonitu a organomontmorillonitu (Cloisite 30B). V průběhu mletí docházelo k odlamování vrstev od částic a následné exfoliaci. Výsledky XRD a FTIR analýz však neprokázaly neuspořádanost exfoliačních vrstev ve struktuře a v případě organojílu nedošlo ke ztrátě alkylamoniových iontů. Mechanické mletí tedy představuje alternativní cestu pro přípravu exfoliačních forem jílových minerálů [5].

2.2.2 Mechanochemické metody

Mechanochemické metody patří mezi relativně jednoduché, levné, ale časově náročné techniky přípravy nanočástic a nanokompozitních materiálů o požadované velikosti. Proces je charakteristický rozpadem vstupních látek a vznikem látek nových se zcela rozdílným aktivním povrchem. Tyto látky se liší svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, zvýšenou reaktivitou povrchu a rozdílnou krystalinitou [4].

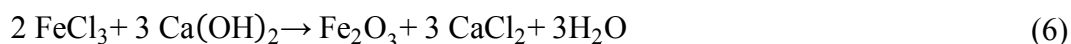
Jedná se o fyzikálně-chemickou metodu, která využívá mechanickou energii k aktivaci chemických reakcí a následným strukturním změnám. V důsledku mletí dochází k opakovaným deformacím a lámání směsi reaktantů, což zapříčiňuje vznik chemických reakcí na povrchu a rozhraní zrn. Za normálních podmínek k chemickým reakcím dochází pouze za extrémně vysokých teplot, avšak zvyšováním energie pomocí mletí, dochází k reakcím i za teplot nízkých. Mezi výhody mechanochemických procesů, patří příprava nanočástic žádanou fází. Tuto fázi lze získat rozpuštěním vzorků ve vhodné matrici rozpustné soli a následným promytím ve vhodném rozpouštědle. Předpokladem

kontrolovaného růstu nanočástic a zabránění jejich shluku je přítomnost velkého množství stabilizátorů (např. ligandy, polymery) [6].

Mechanochemické metody se využívají zejména pro přípravu nanokompozitních materiálů na bázi kovů či oxidů kovů. V případě přípravy nanokompozitních materiálů na bázi kovů se jedná o vysoce exotermní reakce, tzn. v průběhu reakce je uvolňováno velké množství energie. Uvolněná energie je následně přeměněna v teplo, jež může dále způsobit spálení vzorku. Tomuto procesu lze zabránit výběrem vhodného rozpouštědla (např. NaCl), které je vzhledem k probíhající reakci inertní. Reakce přípravy nejběžnějších kovů (Fe, Co, Ni, Cu), lze popsat následovně [6]:



Mechanochemické reakce použité pro syntézu oxidů kovů jako např.: ZnO, Al₂O₃, CeO₂, Fe₂O₃, lze charakterizovat těmito rovnicemi:

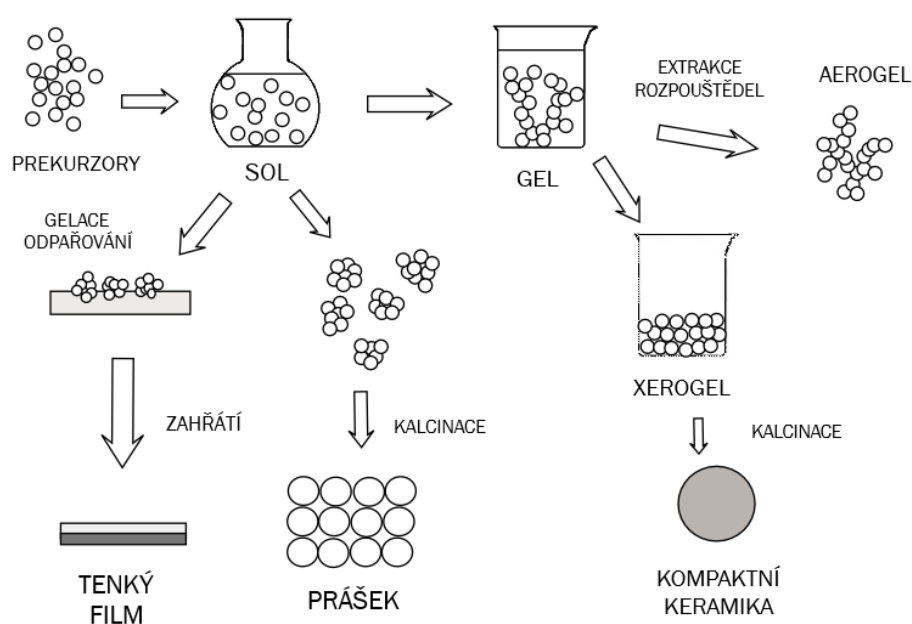


Nanokompozitní materiály připravované mechanochemickým procesem vykazují znamenité vlastnosti z hlediska morfologie, rovnoměrnosti krystalové struktury, nebo nízké aglomerace [6]. Přes všechny kladné ohlasy se tento proces řadí za nestabilních podmínek mezi neopakovatelné, jež mnohdy mohou vyvolat nežádoucí účinky doprovázené chemickými změnami na rozhraní zrn, vzniku agregátů či erozi materiálu [4].

2.2.3 Metoda sol-gel

Cílem sol-gel metody je homogenizace výchozích složek zahrnující metody přípravy krystalických, amorfně-krystalických či amorfních materiálů. Metoda je založena na přeměně kapalného systému (koloidní suspenze či sol) na pevnou látku (gel). Výsledným produktem je gel disponující vysoce porézní strukturou. Proto je také velice často využíván jako výchozí materiál pro tvorbu organicko-anorganických nanokompozitních materiálů, tenkých filmů, prášků definované velikosti či skel. Postup sol-gel metody má následující fáze [3]:

- 1) příprava solu (předpolymerovaná koloidní směs) z nízkomolekulárních prekurzorů;
- 2) gelace solu a
- 3) získání pevného materiálu odstraněním rozpouštědla



Obr. 2: Příklady produktů připravovaných sol-gel metodou.

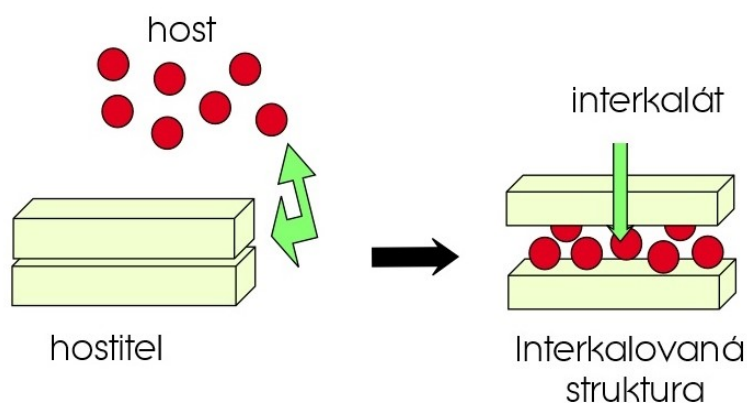
Jako nejpoužívanější prekurzory pro syntézu (nano) materiálů sol-gel metodou jsou využívány zejména molekuly kovů a alkoxydů kovů. Tyto prekurzory jsou nejčastěji získávány hydrolýzou či polykondenzací oxidů kovů. Sol-gel metoda je považována za velice atraktivní, jelikož každý proces vede k produkci odlišných typů materiálů (obr. 2). Stěžejním krokem celého procesu je přechod z roztoku na sol a následně gel, případně pouze

ze sol na gel. Průběh a vlastnosti procesu systémů jako je např. teplota, pH, tlak, doba reakce nebo doba sušení, pak také ovlivňují výsledné vlastnosti připraveného (nano)materiálu [3].

Syntéza antibakteriálního nanokompozitního materiálu Ver/ZnO/650/CH, jež je součástí experimentální práce této bakalářské téze, byla provedena sol-gel metodou (roztok-roztok). Jednalo se o interkalační proces organické antibakteriální látky do struktury anorganického nanokompozitního materiálu.

Interkalační proces patří mezi jednu z metod sol-gel přípravy nanokompozitních materiálů. Tato metoda je využívána zejména ve spojitosti s přírodními jílovými minerály. Popisuje fyzikální proces probíhající na povrchu a uvnitř vrstevnatých silikátů, jež jsou schopny do své struktury přijmout cizí organické či anorganické molekuly, monomery, kovy anebo polymery [7].

V průběhu interkalace dochází k přemístění cizích atomů, iontů či molekul (hosta) do mezivrstevního prostoru vhodné hostitelské struktury (obr. 3). Interkalované sloučeniny jsou pevně vázány k vrstvám pomocí kovalentních sil. V důsledku interkalace dochází ke strukturním změnám materiálu, kde hlavním účelem obměny je změna fyzikálně-chemických vlastností. Vhodné interkalační podmínky typu teplota, tlak či síla vnějšího pole, jsou vybírány v závislosti na typu hosta. Možnost výběru molekul hosta z roztoku či plynné fáze značně přispívá k vývoji nových materiálů, nejčastěji pro organicko-anorganické nanokompozitní materiály [7].

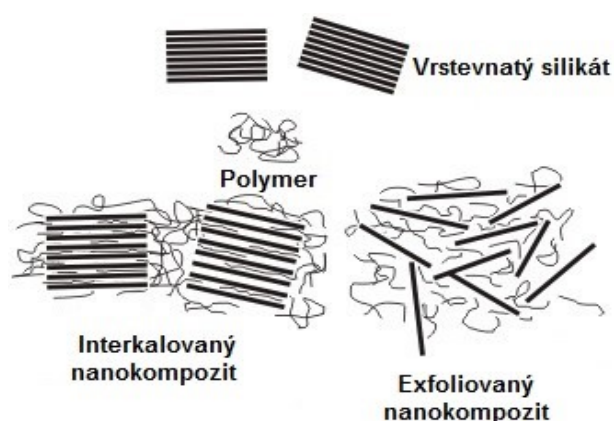


Obr. 3: Interkalační proces.

Jak již bylo uvedeno, interkalační proces je ve většině případů spojován s jílovými materiály, resp. s přípravou jílových nanokompozitních materiálů. Možnost výběru typu molekul či sloučenin hosta značně přispívá k vývoji nových materiálů, resp.

nanokompozitních materiálů. Doposud nejčastěji byly využívány polymerní materiály, v současnosti je však přihlíženo rovněž k volbě jiných struktur, jako jsou např. kovy či jejich oxidy.

V této souvislosti je možné metody přípravy jílových nanokompozitů rozdělit do dvou základních skupin na (1) exfoliaci a (2) interkalaci (obr. 4). V prvním případě jsou vrstvy jílového materiálu (vrstevnatého silikátu) nahodile uspořádány, přičemž se liší počet polymerních řetězců, v jednotlivých vrstvách. Zatímco interkalovaná forma je uspořádaná, neměnná a řetězce jsou pravidelně rozprostřeny [1].



Obr. 4: Tvorba interkalovaných a exfoliovaných nanokompozitních materiálů z vrstevnatých silikátů a polymerních řetězců [8].

2.3 Anorganické nanokompozitní materiály

Anorganické nanokompozitní materiály vykazují nové a jedinečné možnosti díky svým mezifázovým účinkům a vnitřním vlastnostem materiálu. Pro přípravu anorganických nanokompozitních materiálů bývají využívány vrstevnaté silikáty spolu s kovy a jejich oxidy [1].

Anorganické vrstevnaté materiály (anorganické jílové materiály) se mohou vyskytovat v mnoha variantách a pro nanokompozitní materiály jsou stěžejní složkou, jelikož jsou schopny do své mezivrstevní struktury přijmout cizí molekuly, atomy či ionty. Kovy a jejich oxidy jsou používány zejména takové, které se pěstují na jílových maticích jako např.: Cu a CuO, Zn a ZnO, Ti a TiO₂, Cd a CdO, Ce a CeO aj. Změna pH a teploty v průběhu přípravy výrazně ovlivňuje variabilitu kovových druhů a případnou organickou strukturu komplexního nanokompozitního materiálu [1].

Nevýhodou anorganických nanokompozitních materiálů je silná tendence k agregaci a aglomeraci částic těchto materiálů, která přispívá k nízké schopnosti dispergace do matic nových materiálů (např. polymerů). Tato vlastnost značně ovlivňuje jejich použití [1].

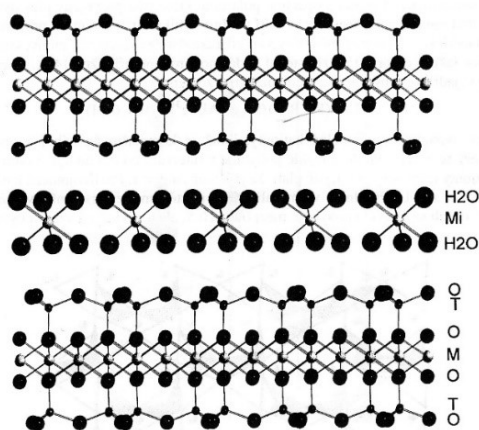
2.3.1 Jílové minerály pro nanokompozitní materiály

Jílové minerály patří mezi nejrozšířenější minerály v zemské kůře, zejména ve výrobě a zemědělství se staly první surovinou, kterou se naučil člověk používat. V posledních letech je zaznamenáván jejich obrovský potenciál v oblasti vědeckých výzkumů pro aplikaci s nejširším spektrem působnosti [9].

Jílové minerály jsou od běžných jílů odlišeny svou strukturou a složením. Vrstevnatá struktura tvořená oktaedrickými a tetraedrickými vrstvami poskytuje každému minerálu jedinečné vlastnosti. Mezi ty nejprůzračnější patří iontově výměnné reakce či schopnost vázat vodu [9]. Využití jílových minerálů bylo rozšiřováno díky těmto schopnostem do všech materiálových věd. V současnosti nachází uplatnění nejen ve farmaceutickém, keramickém a v elektrickém průmyslu, ale také na potravinářském či kosmetickém trhu. Jílové minerály samostatně nevykazují antibakteriální účinky, ale po vhodné interkalaci antibakteriálního materiálu se jimi stávají. Mimo jiné se také prokázaly jako aktivní látky pro přenos léčiv, což vyvolalo zvýšený zájem v medicínských aplikacích [10].

Mezi nejčastěji využívané jílové minerály patří skupina fylosilikátů, kam náleží montmorillonit, kaolinit, vermikulit, mastek, halloysit aj. V této práci bude pozornost věnována jílovému minerálu vermikulitu.

Vermikulit je přirozeně se vyskytující jílový minerál, tvořený malými hnědo bronzovými šupinkami. Podle krystalografické struktury se řadí mezi fylosilikáty s 2:1 vrstevnatou strukturou, jež je tvořena dvěma tetraedrickými a jednou oktaedrickou vrstvou. Mezi jednotlivými vrstvami se nachází dvojité vrstvy molekul vody, která je vyplněna hydratovanými výměnnými kationty (obr. 5). Hořčík patří mezi nejběžněji se vyskytující mezivrstevní výměnné kationty, následován vápníkem a sodíkem [9].



Obr. 5: Schéma struktury vermikulitu, M-kationtové oktaedrické vrstvy, T-tetraedrické vrstvy, Mi-centrální oktaedrické kationty [9].

V porovnání s jinými minerály má vermikulit větší náboj vrstvy spojený se zvýšenou afinitou k některým vybraným iontům. Tato schopnost mu umožňuje je přednostně absorbovat a poté se stávají obtížně vyměnitelnými. Také je třeba uvést, že vermikulit disponuje enormní tepelnou roztažností. Při rapidním zahřívání dochází k přeměně vody v mezivrstvi na vodní páru a vermikulit je tak schopen až několikanásobně zvětšit svůj objem. Výsledkem je pak porézní materiál, jenž je využíván zejména v tepelně izolačních či protipožárních aplikacích [3]. Jedinečná schopnost výměny mezivrstevních kationtů, či příjem organických látek do své struktury, zajišťuje vermikulitu trvalé místo v oblasti výroby nanokompozitních materiálů.

2.3.2 Oxidy kovů pro nanokompozitní materiály

Kovové nanočástice a nanočástice oxidu kovů jsou úspěšně využívány v řadě technologických oblastí pro své pozoruhodné vlastnosti, které vykazují v nano měřítku. Pevnost, tuhost a tepelná stabilita patří mezi nejcennější vlastnosti a přináší tak nové možnosti do oblasti elektroniky, optiky a medicíny [11]. Ideální poměr objemu vůči povrchu a dostatečná velikost předurčuje kovové nanočástice k vhodné ochraně např. proti bakteriím. Kovové částice lze také kombinovat s polymery nebo mohou být připraveny ve formě nátěrů, kterým se poté naskýtá celá řada potenciálních, např. antimikrobiálních aplikací [12].

2.3.2.1 Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý patří mezi multifunkční anorganické materiály, jež v posledních letech přitahují stále větší pozornost. Díky svým specifickým vlastnostem se stal

nepostradatelnou součástí takřka ve všech průmyslových odvětvích. V současné době zájem o tento materiál vzrostl, především z důvodu růstu vývoje technologií pro výrobu vysoce kvalitních monokrystalických a epitaxních nanovrstev a filmů [13].

Oxid zinečnatý patří mezi anorganické sloučeniny, nejčastěji se vyskytující ve formě bílého prášku. Při zahřátí na vysokou teplotu však dochází ke ztrátám kyslíku a oxid tak mění svou barvu z bílé na žlutou. Vyskytuje se ve dvou modifikacích: hexagonální a kubické. V přírodě je přítomen ve své hexagonální podobě jako šesterečný minerál pod názvem zinkit. Vykazuje velmi nízkou rozpustnost ve vodě, zatímco při působení kyselin se jeho rozpustnost značně zvyšuje [13].

Obzvláště vlastnosti nanočástic oxidu zinečnatého jsou velice ovlivněny podmínkami přípravy. Unikátní fyzikální a chemické vlastnosti, jako chemická stabilita, zvýšená fotokatalytická reakce, adsorpce ultrafialového a infračerveného záření, vysoká luminiscence a především účinné antibakteriální a baktericidní funkce, posouvají tento materiál na první příčky v technologických aplikacích mnoha odvětví. Zejména z těchto důvodů lze tento materiál nalézt v ochranných a opalovacích krémech, katalyzátorech nebo v plynových senzorech. V posledních letech bylo prokázáno, že zavedení organických nanočástic do oxidu zinečnatého způsobuje stabilizaci a zabraňuje shluku (tvorbě agregátů a aglomerátů) těchto nanočástic [13].

2.3.2.2 Oxid měďnatý

Již starověká civilizace věděla o baktericidní aktivitě oxidu měďnatého. Ale až v posledním desetiletí se měď a její sloučeniny začaly využívat jako účinné dezinfekční materiál. Nanočástice oxidu mědi krystalují v monoklinické struktuře a vykazují kromě antibakteriálních vlastností také řadu potenciálně užitečných fyzikálních vlastností. Mezi nejzajímavější se řadí: vysoká teplotní supravodivost, výborné optické vlastnosti a elektronové korelační či fotokatalytické efekty [12].

Oxid měďnatý je lehce dostupným materiálem a proto jej lze v nynější době často nalézt v mnoha aplikacích. Je nedílnou součástí čističek odpadních vod, keramických materiálů, nebo termoelektrických senzorů. Jako polovodič typu P, již našel svá uplatnění zejména v plynových senzorech, bateriích, katalyzátorech nebo v solárních článcích. V kombinaci s polymery nebo samostatně jako povrchová vrstva materiálů pak nabízí celou řadu potenciálních aplikací v antibakteriálních produktech [12].

Nanočástice oxidu měďnatého jsou velice žádané, jelikož patří mezi biogenní prvky, nezbytné pro náš organismus. Avšak existují i negativní vlivy tohoto prvku. Velké množství těchto částic způsobuje dráždivost a v krajních případech i mutaci DNA. Proto se staly velkým nebezpečím zejména pro zdraví organismu [12].

Jílové anorganické nanokompozitní materiály typu montmorillonit, kaolinit a vermikulit patří mezi materiály, jež disponují schopností dobře vázat nanočástice kovového charakteru. Struktura jílových minerálů umožňuje těmto nanočásticím se samovolně ukotvit a vytvořit homogenní systém. Mechanické a mechanochemické metody představují nejběžnější způsob pro tvorbu těchto soustav.

Mentasti a kol. se zabývali adsorpcí kovových iontů na jílové minerály vermikulit a montmorillonit. Množství adsorbovaných iontů je závislé zejména na charakteru a zásaditosti prostředí. Se snižujícím se pH klesá počet adsorbovaných iontů. Výsledky studie ukázaly, že afinita jednotlivých kovových iontů se vůči oběma jílovým minerálům výrazně nemění. Nicméně, vermikulit je z důvodu své vysoké kapacity vhodnější pro čištění odpadních vod, zatímco montmorillonit nachází uplatnění zejména v prostředí s nízkým pH (využití silných iontových vazeb) [14].

Tým S. Sohrabnezhada připravil termální dekompozicí nanokompozitní materiál CuO-montmorillonit. RTG studie prokázala, že v průběhu přípravy došlo nejen k růstu částic CuO na povrchu, ale také k interkalaci do mikro-pórů montmorillonitu. Výsledný nanokompozitní materiál mimo jiné potvrdil pozitivní antibakteriální účinky vůči bakterii *Escheria coli*. Antibakteriální aktivita byla připisována přítomnosti měděných iontů, jež se uvolňují při interakcích s vodou z CuO [15].

2.4 Organicko-anorganické nanokompozitní materiály

V posledních letech se v celé oblasti materiálů rapidně rozšířil zájem o organicko-anorganické nanokompozitní materiály. Kombinace organické matrice s anorganickým plnivem dává mnohdy těmto materiálům název hybridní materiály. Tyto konkrétní nanokompozitní materiály prokázaly zcela nové a unikátní vlastnosti v porovnání s jinými nanokompozitními materiály [16].

Propojení dvou zcela odlišných složek nabízí mnohem více, než jen alternativu k vytvoření nového materiálu, ale představuje rozšíření aplikačního využití v průmyslových oblastech [16]. Anorganické materiály poskytují vysokou mechanickou a tepelnou stabilitu

a vykazují příznivé optické a magnetické vlastnosti. Avšak velkou nevýhodou je jejich křehkost. Naproti tomu organické materiály umožňují snadné tvarování a plasticitu výsledného materiálu. Proto jsou v kombinaci s anorganickou složkou schopny okolo vytvořit ochranný obal a ochránit ji tak před vnějšími interakcemi s prostředím.

Charakterizace organicko-anorganického nanokompozitního materiálu se odvíjí nejen od chemického složení, ale závisí především na disperzi anorganických částic v organické matici. Disperze částic se liší v závislosti na velikosti částic, tvaru nebo koncentraci. Molekuly uvnitř nanokompozitního materiálu jsou k sobě pevně přitahovány silnými kovalentními a slabými chemickými vazbami (van der Waalsovými, iontovými a vodíkovými) [17].

2.4.1 Antibakteriální nanokompozitní materiály

V posledních letech se vědci snaží nalézt nejvhodnější antibakteriální materiál, který by byl v budoucnu použit pro široké spektrum lékařských aplikací. Hlavním cílem je připravit takový materiál, jehož výsledný charakter bude mít antibakteriální či antimykotickou povahu, bez vedlejších účinků na okolí [10].

Podle typu použité antibakteriální látky se antibakteriální materiály dělí na dvě skupiny, anorganické a organické. Pro přípravu anorganických antibakteriálních materiálů jsou nejčastěji využívány kovy typu Zn^{+2} , Cu^{+2} , Ti^{+3} či Ag^{+} . Navzdory vysoké teplotní stabilitě se tyto prvky v praxi často nepoužívají z důvodu hromadění těžkých škodlivých kovů a negativnímu dopadu na lidský organismus. Kvartérní amoniové soli a soli chlorhexidinu nebo chitosanu pro změnu reprezentují činidla organické povahy [10].

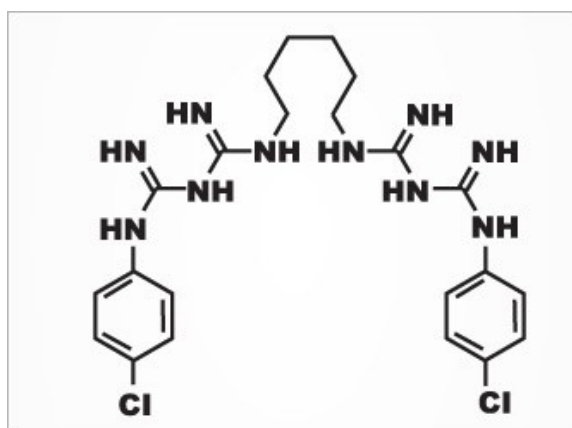
Z praktického hlediska lze očekávat využití organicko-anorganických materiálů v prvním náhledu jako látek, jež by byly využity k eliminaci nežádoucích účinků tzv. biofilmů. Biofilmy jsou společenstva mikroorganismů vyskytující se nejen v přírodních prostředích. Navzdory tomu, že je tento fenomén často opomíjen, hraje významnou roli také v lidském organismu. V lidských ústech se nachází okolo 500 druhů bakterií tvořící biofilmy. Obecně se povlak (biofilm) formuje nejen na povrchu tvrdých zubních tkání, ale také v široké škále dentálních materiálů endodoncie, stomatologie a parodontologie. Biofilmy jsou hlavní příčinou vzniku zubního kazu a onemocnění parodontóz. Nežádoucí vlivy bakterií typu gramnegativní (*Escherichia coli*, *Pseudomonas*) a grampozitivní (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermis*, *Bacillus subtilis*), vedou

k dramatickému rozvoji látek nových, jež úspěšně působí vůči tvorbě a dalšímu působení biofilmů [18]. V důsledku znalosti této problematiky dochází k vývoji nových ústních biomateriálů, které jsou schopny proti uvedeným bakteriím účinně bojovat.

2.4.1.1 Chlorhexidin

Chlorhexidin byl objeven v Anglii v roce 1940 ve firmě Chemical Industries, kde začala jeho cesta jako antibakteriální látka. Od roku 1950 našel své uplatnění v medicíně a chirurgii jako antiseptikum. V současné době se stal nepostradatelnou složkou ve více než 60 různých lékařských a farmaceutických produktech [19].

Chlorhexidin se vyskytuje v několika formách, od acetátu a diglukonátu, až po hydrochloridové soli. Charakteristickým rysem těchto solí je typický zápach, bezbarvé zbarvení a rozpustnost ve vodě. Molekula je složena ze čtyř kruhů chlorfenylu a dvou biguaidních skupin spojenými hexamethylenovým mostkem (obr. 6) [20].



Obr. 6: Strukturní vzorec chlorhexidinu [19].

Vzhledem k vysoké účinnosti proti gram-negativním a gram-pozitivním bakteriím se řadí chlorhexidin na první příčku při dentálních aplikacích. Bakteriální absorpce je velice rychlá a dokáže v rozmezí dvaceti sekund zabít téměř 100% všech bakterií [21].

Schopnost pravidelně se uvolňovat a pevně se držet v tvrdých či měkkých tkáních dělá z chlorhexidinu zlatý standard v orálních aplikacích. V případě ústní hygieny se chlorhexidin váže k zubním či měkkým tkáním dásně, kde zabraňuje vzniku zubního plaku a působí pozitivně proti bakteriím a fungi [20].

V dnešní době se lze s chlorhexidinem setkat nejen v zubních pastách či ústních vodách, ale také ve žvýkacích gumách. Přestože s touto látkou přichází lidé denně do styku,

neuvědomují si, že dlouhodobé užívání vede ke vzniku nežádoucích účinků. Mezi nejčastější příklady se řadí zbarvení zubů či dysgeuziie (porucha chuti). Existuje mnoho studií zabývajících se eliminací těchto nežádoucích účinků. Avšak žádné z nich nebyly dostatečně průkazné, aby nabyly zájmu pro reálné využití [20].

Soudobé výzkumné týmy se zaměřují především na odlišnou přípravu, potenciální aplikace a antibakteriální aktivitu této látky zakomponované do jílových matric. Holešová S. a kol. připravili nanokompozitní antibakteriální materiál vermikulit/chlorhexidin iontově výměnnými reakcemi. Studie ukázaly, že všechny připravované materiály vykazují antibakteriální aktivitu vůči bakterií *S. aureus* již po 24 hodinách. Ovšem pouze jílové minerály s nejvyšším obsahem CH potvrdily účinnost vůči vysoce odolným bakteriím kmene *P. aeruginosa*. Výsledky této studie by mohly být dále využity pro nové typy nosičů nanokompozitních biomateriálů na bázi vermikulit s dlouhodobým antibakteriálním účinkem [10].

K. Saha a kol. zkoumali antibakteriální účinnost chlorhexidinu interkalovaného do struktury montmorillonitu s Na^+ výměnnými kationy. Antibakteriální testy prokázaly účinnost vůči gramnegativním a grampozitivním bakteriím s prudkým a následným pozvolným uvolněním vázané složky. Autoři předpovídají, že tyto organické antibakteriální materiály by mohly nalézt využití v řízeném uvolňování léčiv ve formě vláknitých implantátů, jako jsou stehy a obvazy [22].

2.4.1.2 Chitosan

Chitosan patří mezi přírodní netoxické biopolymery (poly-D-glukosamin), jehož název je odvozen od druhého nejrozšířenějšího sacharidu-chitinu. Získává se deacetylací chitinu a v přírodě se vyskytuje pouze výjimečně, a to jen u několika typů hub z rodu *Aspergillus* a *Mucor* [23].

Biodegradabilita, biokompatibilita a netoxičnost patří mezi mimořádné biologické vlastnosti chitosanu. Tyto unikátní vlastnosti umožňují chitosanu proniknout prakticky do všech průmyslových odvětví. Nejčastěji však nacházejí využití v oborech zahrnujících fyzikální chemii, kosmetiku, biomedicínu a agrochemii [23].

Chitosan se vyskytuje ve čtyřech krystalických polyformách. Tři z nich jsou hydratované (tendonová forma, forma II a L2), jež snadno vytvářejí ve vodě spolu s organickými a minerálními kyselinami rozpustné soli, a jedna je nehydratovaná. Výsledná

antibakteriální povaha chitosanu závisí nejen na použitém typu a stupni polymerizace, ale především na prostředí, ve kterém se nachází. Antibakteriální vlastnosti chitosanu se projevují pouze v kyselém prostředí, v zásaditém prostředí s pH vyšším než 6,5 klesá jeho rozpustnost [23].

Výzkumný tým Witoon a kol. připravil spalovací metodou nanokompozitní materiál CuO-ZnO v přítomnosti chitosanu. Studie poukázala na tři zásadní vlivy chitosanu na CuO-ZnO: (a) vytváří homogenní směs nanočástic CuO a ZnO, (b) zabraňuje růstu nanočástic CuO a ZnO a (c) chová se jako palivo, podporující tvorbu nanočástic CuO a ZnO již při nízkých teplotách. Chitosan se v této studii osvědčil jako nejpříznivější organická látka pro syntézu CuO-ZnO nanokompozitních materiálů zejména pro své nízké náklady a ekologickou nezávadnost [24].

2.4.1.3 Kvartérní amoniové soli

Kvartérní amoniové soli jsou sloučeniny dusíku obsahující čtyři uhlíkaté substituenty vázané na jeden atom dusíku, přičemž v tomto případě má atom dusíku kladný náboj [25]. Využití nalézají zejména jako dezinfekční látky, povrchově aktivní látky (tenzidy) nebo jako antistatická činidla. Tým G. Özdemira testoval antibakteriální účinnost kvartérní amoniové soli-cetylpyridinia (CP) s montmorillonitem (CP⁺-Mt). Antibakteriální aktivita byla testována vůči bakteriím *S. aureus* a *P. aeruginosa*, jež se řadí do skupin velmi odolných proti antibiotikům. Vzorky byly připraveny o různé koncentraci výměnných kationtů. Výsledkem této studie bylo zjištění, že CP⁺-Mt vykazuje antibakteriální účinnost pouze vůči kmenu *S. aureus*. Z absorpčně/desorpčních testů je pak známo, že veškerá antibakteriální aktivita připravovaných vzorků je přisuzována CP⁺ vázanému na povrchu jílu [26].

V obdobné práci studovali N. Malek a kol. antibakteriální aktivitu cetylpyridinia bromidu (CPB) imobilizovaném na kaolinitu. Antibakteriální testy byly realizovány na kmenu bakterie *E. coli*. Připravený materiál CPB-kaolinit disponoval antibakteriálními účinky tehdy, překračoval-li CPB hodnoty CMC (tzn. kritické micelární koncentrace tenzidů). Množství absorbovaného CPB na kaolinitu nikterak neovlivnilo výslednou strukturu jílového minerálu kaolinitu. Způsobilo však celkovou změnu náboje kaolinitu, z negativního na pozitivní, jež mělo za důsledek adsorpci bakterií a jejich následné zničení [27].

2.5 Vlastnosti a praktické využití organicko-anorganických nanokompozitních materiálů

Hybridní organicko-anorganické nanokompozitní materiály se vyskytují ve dvou formách. Jako homogenní systémy monomerů mísící organické a anorganické složky, nebo jako heterogenní systémy, kde se alespoň jedna složka vyskytuje v rozměrech nanometrů. Vývoj technologií v této oblasti umožnil vědcům cíleně kombinovat organicko-anorganické látky nezávisle na přírodě [16].

Obrovský vývoj, jenž v posledních letech zaznamenaly analytické a spektroskopické metody, vedl k významnému zdokonalení přípravy a charakteristiky vlastností nanokompozitních materiálů. Konečné vlastnosti a potenciální aplikace těchto materiálů se liší v závislosti na metodě přípravy. Kupříkladu sol-gel metodou lze připravit průhledné nanokompozitní materiály, jež jsou dále tvarovány do větších objemů nebo do podoby tenkých filmů. Jsou velice levné, univerzální a disponují vysokou fotochemickou a tepelnou stabilitou. Svá uplatnění nacházejí v mnoha komerčních produktech ve formě prášků, tenkých filmů nebo monolitu. Hydrotermální syntéza v polárních rozpouštědlech za přítomnosti organických vzorků naopak otevírá možnosti pro aplikace založené na katalýze a plynové adsorpci. Pro kontrolovanou tvorbu nanokompozitů jsou pro změnu využívány samo uspořádávající procesy [16].



Obr. 7: Nástupní pomocný schůdek z nanokompozitního materiálu [28].

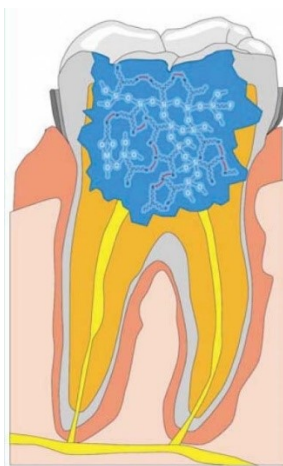
Během posledních deseti let bylo vytvořeno mnoho komplexních organicko-anorganických materiálů, ať už jako prototypy, nebo komerčně využívané produkty. Uplatnění nacházejí takřka ve všech průmyslových odvětvích.

V automobilovém průmyslu lze organicko-anorganické nanokompozitní materiály nalézt ve formě povlaků poskytujících nejen povrchové zbarvení motorových vozidel, ale

také ochranu vůči poškrábání, vnějším chemickým vlivům a UV záření. Automobilka GMC [16] vytvořila nanokompozitní materiál na bázi jílu (montmorillonit) a termoplastického olefinu, jež slouží jako pomocný nástupní schůdek do dodávek (obr. 7). V porovnání s předchozími materiály, jež se lámaly a deformovaly, je tento materiál lehčí, pevnější, recyklovatelný a odolný již při nízkých teplotách. Nanokompozitní materiál na bázi jíl/nylon6 je pro změnu využíván v automobilovém koncernu Toyota jako výztuž nárazníků [16].

Enormní zájem farmaceutických firem o nové biokompatibilní nanokompozitní materiály upoutal pozornost řady výzkumných center. Nejčastěji se jedná o využití nanokompozitních materiálů na bázi přírodních polymerů. Chitosan, chlorhexidin, alginát a kyselina hyaluronová se řadí mezi nejběžněji využívané přírodní organické látky. Malesu a kol. studovali rychlost uvolňování protirakovinného léku kurkuminu, zakomponovaného do nanokompozitního materiálu chitosan/alginát, jež byl smíchán v různých poměrech s lékařským jílem Cloisite 30B. Studie prokázala, že kurkumin se v neutrálním prostředí uvolňuje z nanokompozitního materiálu daleko lépe než z prostředí kyselého. Výsledky studie by mohly značně přispět k vývoji v řízeném uvolňování léčiva pro léčbu rakoviny. V současnosti jsou nanokompozitní materiály na bázi chitosan/alginát využívány především pro transport insulinu orální a nasální cestou [29].

Svá uplatnění v medicínských oborech také nacházejí komplexní organicko-anorganické nanokompozitní materiály značkyOrmocer. Jedná se o organicky modifikovanou keramiku, tvořenou speciálně tvarovanou kopolymerovanou sítí. Obvykle jsou složeny ze 78% anorganickým plnivem, skleněnou keramikou a oxidem křemičitým. Využití nacházejí jako plnicí kompozity v dentální hygieně (obr. 8). Jejich vlastnosti jsou velice podobné vlastnostem zubů a stávají se tak efektivní náhradou chybějících částí chrupu. Pro lékaře je aplikace těchto materiálů velice jednoduchá, neboť snadno pronikají do zubu, a působením modrého světla velice rychle tuhnou [16].



Obr. 8: Schéma komplexního organicko-anorganického nanokompozitního materiálu Oromocer (vyznačen modrou barvou) jako plnící kompozit zubu [16]

Nové biodegradabilní nanokompozitní materiály, využívané v potravinářském průmyslu, představují velkou konkurenci již dosud používaným konvenčním materiálům. Zcela nový biodegradabilní materiál představili ve své studii M. Avella a kol. Připravili organicko-anorganický nanokompozitní film na bázi škrob/montmorillonit. Přítomnost montmorillonitu vedla ke zvýšení mechanických vlastností, jako jsou např. modul pružnosti nebo pevnost v tahu. Výsledný materiál tak splnil Evropské předpisy a požadavky na biodegradabilní obalové materiály. Tyto aspekty mohou vést k rozšíření takto připravovaných materiálů zejména jako vhodné alternativy ke konvenčním potravinářským obalům [30].

Organicko-anorganické nanokompozitní materiály lze rovněž nalézt v elektronickém průmyslu. Za zmínku jistě stojí nanokompozitní materiál na bázi chitosan/montmorillonit připravený týmem R. Hitzkého [31]. Cílem jejich studie bylo vytvořit materiál, který bude sloužit jako elektrochemický senzor pro detekci aniontů. Připravený organicko-anorganický materiál byl dále kombinován s částicemi grafitu, jež poskytují soustavě elektrickou vodivost. Vzniklý systém pak nachází uplatnění nejen jako elektronický kolektor, ale také jako ionofora rozpoznávající anionty.

3 CÍL BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Cílem bakalářské práce je sledování vlivu organického plniva na bázi chlorhexidin na strukturní a fázové vlastnosti komplexního organicko-anorganického nanokompozitního materiálu.

Bakalářská práce je tvořena třemi základními kapitolami, které jsou dále členěny.

První kapitola je tvořena teoretickou prací, jež je vypracována formou literární rešerše na téma: anorganické nanokompozitní materiály, komplexní organicko-anorganické nanokompozitní materiály, metody a podmínky přípravy nanokompozitních materiálů, základní vlastnosti a praktické využití komplexních organicko-anorganických nanokompozitních materiálů.

Druhá kapitola bakalářské práce zahrnuje experiment. Experimentální práce se zaměřuje na přípravu organicko-anorganického nanokompozitního materiálu na bázi vermikulit/oxid zinečnatý/chlorhexidin. Důraz je kladen na strukturní, fázovou a elementární charakterizaci připravených experimentálních vzorků. Pro charakterizaci vzorků jsou využity metody: skenovací elektronová mikroskopie, rentgenová difrakční analýza, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací, analýza celkového organického uhlíku a analýzy velikosti částic.

Závěrečná část bakalářské práce se věnuje vyhodnocení a shrnutí experimentální práce, resp. bakalářské práce.

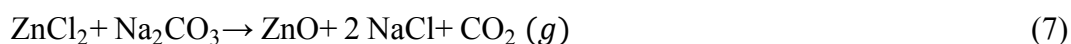
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava a charakterizace experimentálních vzorků realizovaných v rámci bakalářské práce byla z majoritní části realizována v laboratořích Centra nanotechnologií (VŠB-TU Ostrava). Analýza vzorků pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací byla realizována v Centru pokročilých inovačních technologií (VŠB-TU Ostrava).

4.1 Mechanochemická příprava anorganického nanokompozitního materiálu

Pro přípravu anorganického nanokompozitního materiálu Ver/ZnO byly použity tyto chemikálie: NaCl, ZnCl₂, Na₂CO₃ a vermikulit (označen CNT 407/08 VMT, původ Brazílie) s frakcí pod 40 μm. Na analytických vahách bylo s přesností na dvě desetinná místa naváženo potřebné množství chemikálií. Všechny chemikálie byly společně pomlety ve velkoobjemovém achátovém kulovém mlýně (značky Fritsch-Pulverisette), spolu s osmnácti achátovými mlecími tělesy. Mletí probíhalo po dobu 15 min při 300 otáčkách za minutu.

Reakci mechanochemické přípravy částic Ver/ZnO, lze popsat následující rovnicí:



Pomletá směs byla promývána v destilované vodě do odstranění chloridu sodného, což bylo kontrolováno pomocí indikačních chloridových papírků. Promytá směs byla kalcinována při teplotě 650°C po dobu 1,5 hodiny. Takto připravený anorganický nanokompozitní materiál byl využit jako matrice pro přípravu organicko-anorganického nanokompozitního materiálu.

4.2 Interkalace organického plniva

Celkem bylo dle tab. 1 připraveno pět organicko-anorganických nanokompozitních experimentálních vzorků/materiálů. Jednotlivé vzorky se lišily hmotnostním poměrem anorganického nanokompozitního materiálu a organického plniva (1:1, 1:2, 1:4, 2:1 a 4:1). Jako organické plnivo byl využit chlorhexidin dihydrochlorid (CH) od společnosti Aldrich C8527-25G (M= 578, 37 g.mol⁻¹). Proces interkalace organického plniva chlorhexidinu (CH) do anorganické struktury je popsán následovně.

Tab. 1: Značení experimentálních vzorků.

Značení vzorků	Obsah vzorků	
	Ver/ZnO/650	CH
	[g]	
Ver/ZnO/650/CH/11	2	2
Ver/ZnO/650/CH/12	2	4
Ver/ZnO/650/CH/14	2	8
Ver/ZnO/650/CH/21	2	1
Ver/ZnO/650/CH/41	2	0,5

Anorganický nanokompozitní materiál Ver/ZnO/650 byl navážen a smíchán s 50 ml demineralizované vody v Erlenmayerově baňce. Do této směsi byl kvantitativně převeden CH, jež byl předem rozpuštěn v kádince s 50 ml etanolu. Připravená směs byla umístěna na elektromagnetickou míchačku. Za stálého míchání byla směs zahřívána na teplotu 75°C a následně udržována při této teplotě po dobu 6 hodin. Po uplynutí dané doby byl roztok odstředěn v centrifuze při 3000 otáčkách/min po dobu 15 minut. Pevný podíl byl oddělen a sušen při 80°C po dobu 24 hodin. Na závěr byly získané vzorky homogenizovány v achátové misce.

4.3 Charakterizace organicko-anorganického nanokompozitního materiálu

Připravené vzorky nanokompozitu Ver/ZnO/650/CH byly charakterizovány, dle v zadání doporučených metod, pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), rentgenové difrakční analýzy (RTG), infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Dále byly provedeny analýzy celkového uhlíku a analýzy velikosti částic nanokompozitních materiálů.

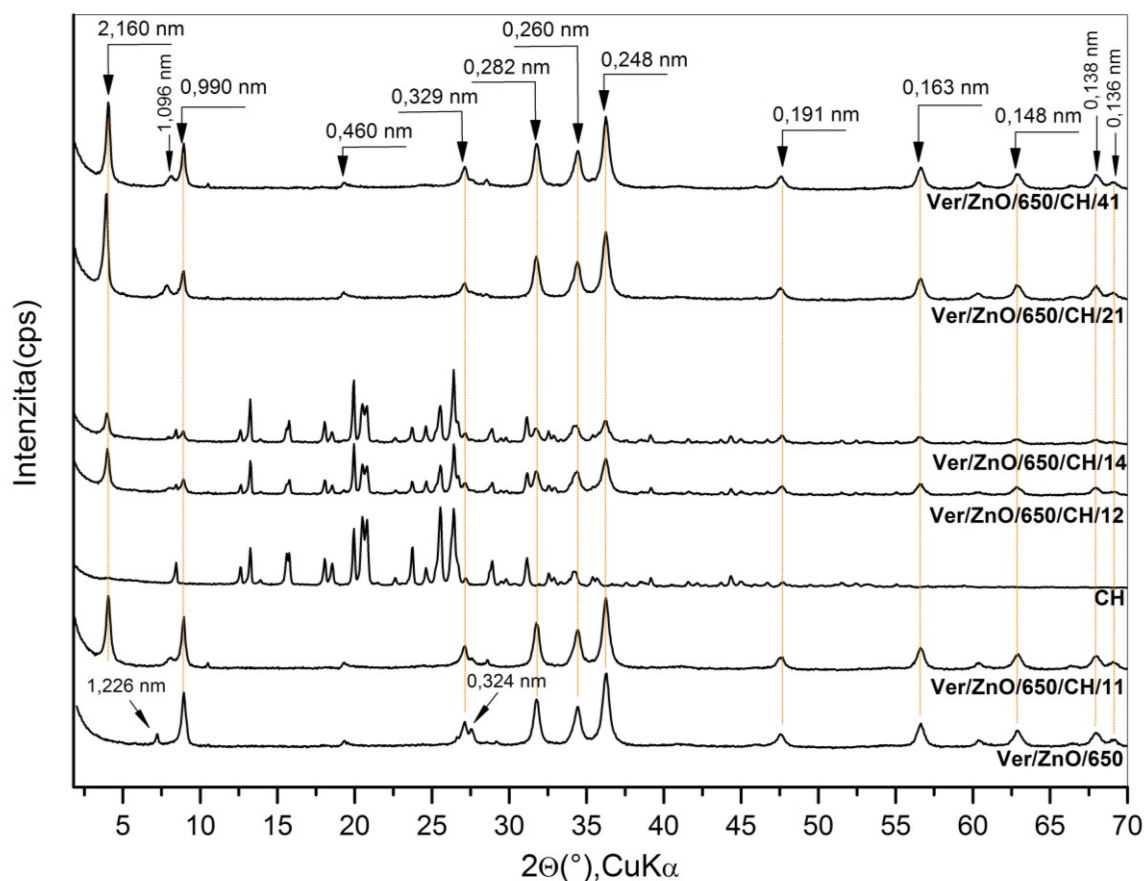
4.4 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (RTG) se řadí mezi nedestruktivní metody analýzy krystalických látek. Pracuje na principu interakce RTG záření s elektrony atomu látky. Umožňuje nám stanovit kvantitativní i kvalitativní informace o krystalové struktuře látky a

jejím fázovém a chemickém složení. Kromě informací o krystalové struktuře a složení nám také poskytuje informace o celkové struktuře atomu (polohy atomů, vazebné délky a úhly) [32].

Měření jednotlivých experimentálních vzorků bylo provedeno na rentgenovém difraktometru značky Rigaku Ultima IV (Japonsko) v Bragg-Brentanově uspořádání se scintilačním detektorem. Přístroj využívá jako zdroj rentgenového záření měděnou lampu $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). RTG difrakční záznamy byly pořízeny za konstantních podmínek napětí 40 kV a proudu 40 mA po dobu 1500 s. Grafické zpracování RTG difrakčních záznamů bylo provedeno pomocí programu OriginPro8.

RTG difrakční záznam modifikovaného vermikulitu oxidem zinečnatým Ver/ZnO/650 potvrdil přítomnost ZnO ve vzorku (obr. 9). Výskyt byl potvrzen třemi hlavními píky s hodnotami mezivrstevní vzdálenosti 0,282, 0,260 a 0,248 nm. Tyto reflexe byly přítomny ve všech připravených organicko-anorganických vzorcích (Ver/ZnO/650/CH/11, Ver/ZnO/650/CH/12, Ver/ZnO/650/CH/14, Ver/ZnO/650/CH/21 a Ver/ZnO/650/CH/41). Hodnota mezivrstevní vzdálenosti $d = 0,990 \text{ nm}$ je charakteristická pro vermikulit. Mimo jiné došlo ke vzniku nové reflexe s hodnotou 1,226 nm, která je typická pro přípravu nanočástic ZnO uvnitř vermikulitové struktury.



Obr. 9: RTG difrakční záznamy vzorků.

Vzorek Ver/ZnO/650/CH/11 ve srovnání se vzorkem Ver/ZnO/650 obsahuje novou reflexi při úhlu $2\theta = 4,09^\circ$ odpovídající mezivrstevní vzdálenosti 2,160 nm. Tato reflexe vznikla nainterkalováním molekuly CH do mezivrstev. U RTG difrakčních záznamů vzorků Ver/ZnO/650/CH/14 a Ver/ZnO/650/CH/12 došlo ke snížení intenzity reflexe 2,160 odpovídající CH a reflexí odpovídajících ZnO. Snížení intenzity ZnO bylo zapříčiněno vytlačením molekul ZnO z mezivrstev vermikulitu stabilnějšími molekulami CH. Navíc se na RTG záznamech vyskytují nové bazální reflexe odpovídající CH. Vznik nových reflexí je přiřazován skutečnosti, že s rostoucí koncentrací CH roste také intenzita odpovídající jejich difrakci.

U RTG difrakčních záznamů vzorků Ver/ZnO/650/CH/21 a Ver/ZnO/650/CH/41 došlo ve srovnání se vzorkem Ver/ZnO/650/CH/11 k mírnému zvýšení intenzity mezivrstevní vzdálenosti 2,160 pro CH, zatímco intenzity reflexí odpovídající ZnO zůstaly neměnné.

4.5 Charakterizace obsahu uhlíku

U vzorků organicko-anorganických nanokompozitních materiálů (tj. Ver/ZnO/650/CH/11, Ver/ZnO/650/CH/21, Ver/ZnO/650/CH/41, Ver/ZnO/650/CH/12 a Ver/ZnO/650/CH/14) byla analyzována přítomnost celkového organického uhlíku (TOC, *angl.* total organic carbon). Obsah organického uhlíku byl stanoven pomocí analyzátoru fázového uhlíku, volné a vázané vody LECO RC612. Vzorky byly naváženy do křemenné lodičky a spalovány v atmosféře kyslíku v teplotním režimu od 100°C do 1000°C. Uhlík je detekován v IR celách ve formě CO₂. Daný parametr slouží jako ukazatel celkového množství přítomných organických látek v roztoku. Uvádí naměřené hodnoty v procentech.

Tab. 2: Tabulka teoretických a naměřených obsahů uhlíku.

Vzorek	teor. C	TOC
	[%]	
Ver/ZnO/650/CH/11	22,84	5,70
Ver/ZnO/650/CH/12	30,46	26,71
Ver/ZnO/650/CH/14	36,55	34,57
Ver/ZnO/650/CH/41	9,14	1,24
Ver/ZnO/650/CH/21	15,23	3,88

Teoretické hodnoty procentuálního zastoupení uhlíku (teor. C) v experimentálních vzorcích byly vypočteny na základě hmotnostního zlomku, jež udává zastoupení určitého prvku ve sloučenině. Pro výpočty byly využity znalosti molárních hmotností jednotlivých prvků a jejich původní navážky.

Z výsledků měření celkového obsahu uhlíku TOC (tab. 2) je patrné, že v případě Ver/ZnO/650/CH/11, Ver/ZnO/650/CH/21 a Ver/ZnO/650/CH/41 se experimentální hodnoty značně liší od hodnot teoretických. Příčinu lze přisuzovat malému množství a nedostatečné interkalaci organických molekul do struktury anorganického nanokompozitního materiálu.

U zbylých dvou vzorků (Ver/ZnO/650/CH/12 a Ver/ZnO/650/CH/14) jsou výsledky téměř totožné, přesto byl zaznamenán pouze malý pokles od teoretické hodnoty. Z naměřených výsledků je zřejmé, že nejvyšší zastoupení uhlíku se vyskytuje ve vzorcích s vyšší koncentrací CH. S rostoucím poměrem organické složky se experimentální výsledky blíží teoretickým.

4.6 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

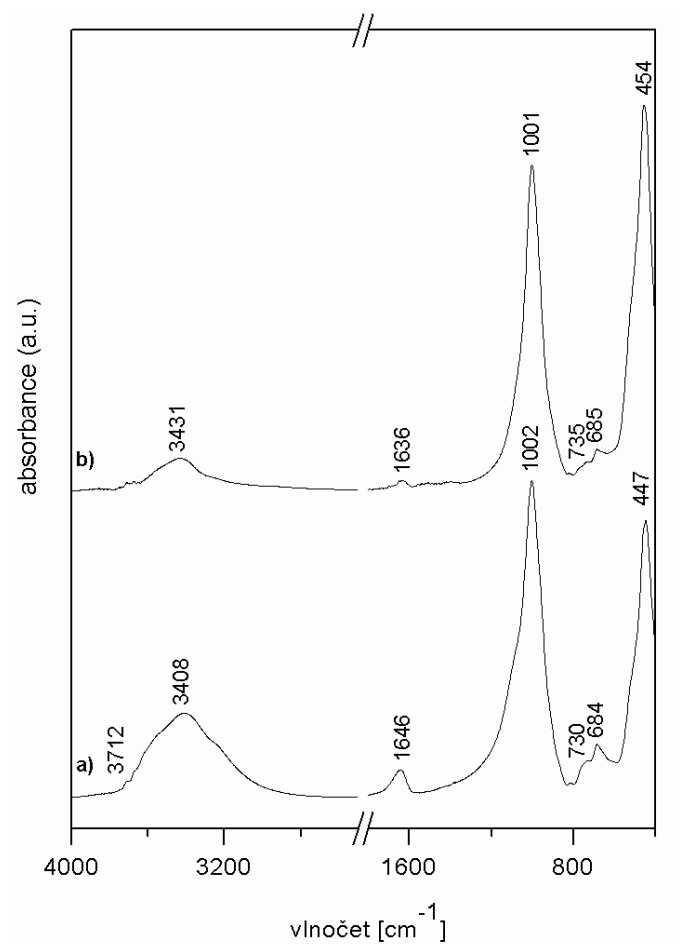
Infračervená spektroskopie se řadí mezi absorpční spektrální metody sloužící k identifikaci a strukturní charakteristice organických a anorganických sloučenin. Principem metody je absorpce infračerveného záření, jež prochází a interaguje se vzorkem. V průběhu procesu dochází ke změně rotačně vibračních energetických stavů molekuly, které závisí na změnách dipólového momentu molekuly. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) patří mezi nedestruktivní metody využívající matematickou operaci, Fourierovu transformaci, pro převedení interferometricky získaného signálu na infračervené záření. FTIR spektroskopie pracuje na principu Michelsonova interferometru, jež se skládá z děliče a dvou zrcadel. Na děliči dochází k rekombinaci odražených paprsků a následné interferenci. Při měření dopadá na detektor vždy celý svazek záření, což umožňuje provádět experimenty, kde dochází k velkým energetickým ztrátám [32].

Pro naměření IR spekter byla použita technika bromidových pelet. Při přípravě bromidových pelet byly vždy 2-3 mg vzorku homogenizovány s 200 mg čerstvě vyžíhaného bromidu draselného. Ze vzniklé směsi byla ihned vylišována tableta o průměru 13 mm. Tablety byly lisovány za vakua po dobu 30 s. Spolu se vzorky byla obdobným postupem připravena tableta čistého bromidu draselného.

Spektra bromidových pelet byla naměřena na FTIR spektrometru Nexus 470 (ThermoScientific, USA). Při měření byly použity následující parametry: spektrální oblast 4000-400 cm^{-1} , spektrální rozlišení 4 cm^{-1} , počet skenů 128, apodizace interferogramu metodou Happ-Genzel.

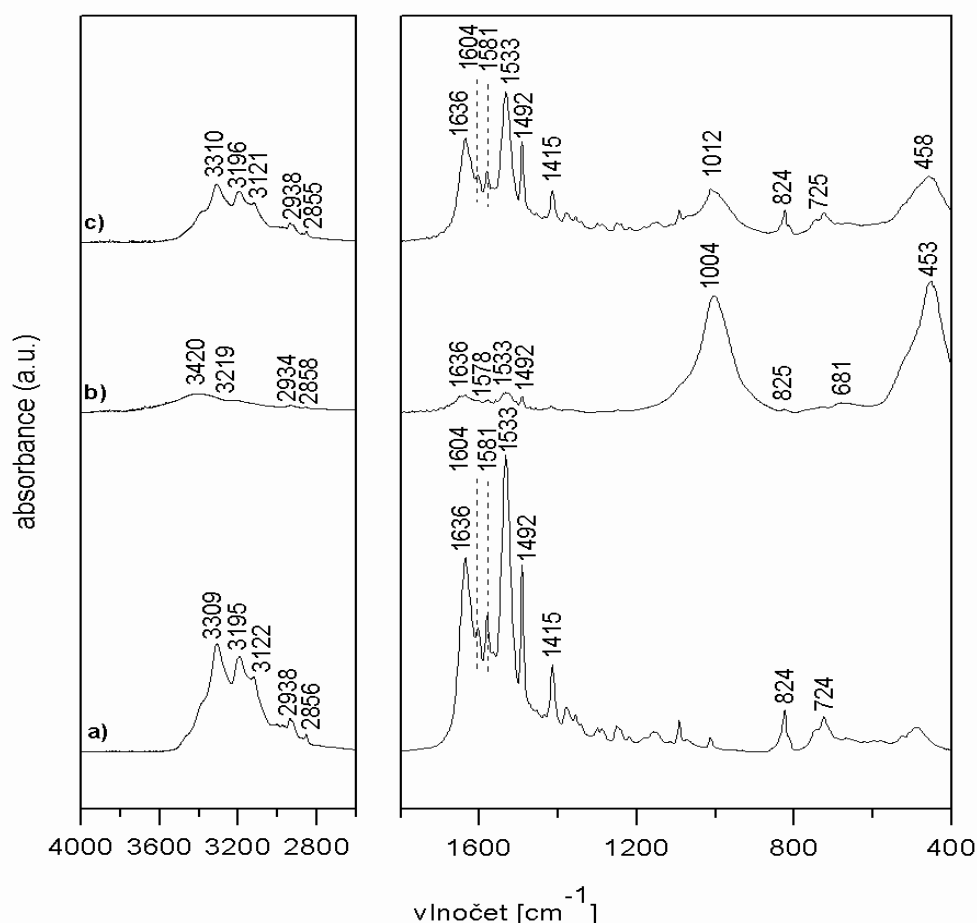
U všech připravovaných vzorků byla změřena jejich IČ spektra, avšak na obrázcích se spektra jsou vyobrazeny pouze vybrané vzorky. IČ spektra na obr. 10 náleží a) Ver b) Ver/ZnO/650, na obr. 11 pak křivky přísluší a) CH, b) Ver/ZnO/650/CH/21 a c) Ver/ZnO/650/CH/12.

V Tab. 3 jsou pro vzorky Ver, Ver/ZnO/650 a CH shrnuty vlnočty nejvýznamnějších absorpčních pásů a jejich charakteristické vibrace, jež byly přiřazeny na základě literatury. Dle charakteristiky jednotlivých absorpčních pásů lze dále vydedukovat, k jakým strukturním změnám v případě nanokompozitního materiálu dochází.



Obr. 10: IČ spektra vzorků: a) Ver, b) Ver/ZnO/650.

Na základě srovnání IČ spekter (obr. 10) Ver a Ver/ZnO/650 lze vidět, že nedošlo k vymizení žádných valenčních vibrací. Pouze v případě b) Ver/ZnO/650 přítomnost ZnO ve struktuře zapříčinila pokles intenzity a šířky pásu absorbance.



Obr. 11: IČ spektra vzorků: a) CH, b) Ver/ZnO/650/CH/21, c) Ver/ZnO/650/CH/12

Při porovnání IČ spekter Ver/ZnO, CH a Ver/ZnO/650/CH/21 došlo ve spektru Ver/ZnO/650/CH/21 ke snížení intenzity a šířky pásů absorbance odpovídajících N-H valenčním a deformačním vibracím sekundárních aminů a iminů. Tato skutečnost byla pravděpodobně zapříčiněna interakcemi jílového minerálu s organickou látkou. Dále lze pozorovat posun charakteristických vibrací v oblasti odpovídající N-H valenčním vibracím sekundárních aminů a iminů. Pravděpodobně zde dochází k navázání CH na jílovou matici pomocí vodíkových vazeb. Přítomnost vermikulitu v nanokompozitním materiálu potvrzuje vysoký pík 1002 cm^{-1} charakteristický pro vazbu Si-O. Intenzivní pík o hodnotě 453 cm^{-1} přísluší vazbě Zn-O, což napovídá také o přítomnosti oxidu zinečnatého ve vermikulitu.

U vzorku Ver/ZnO/650/CH/12 je intenzita pásů charakteristických pro CH vyšší, což vypovídá o vyšší koncentraci této sloučeniny vázané v nanokompozitním materiálu. Naopak v souvislosti s vyšší koncentrací chlorhexidinu (CH) došlo ke snížení intenzity pásů odpovídající skupinám Si-O a Zn-O. Intenzivní píky chlorhexidinu a snížená intenzita píku ZnO potvrzuje skutečnost, že se část CH jednak navázala na povrch jílového minerálu, ale také se nainterkalovala do mezivrstev, čímž vytěsnila část částic ZnO.

Tab. 3: Nejvýznamnější vlnočty absorpčních pásů a charakteristické vibrace vzorků: Ver, Ver/ZnO/650, CH.

Vzorek	Vlnočty [cm^{-1}]	Charakteristické vibrace
Ver	3172	O-H valenční vibrace charakteristické pro trioktaedrální vermikulit
	3408	O-H valenční vibrace adsorbované vody
	1646	O-H deformační vibrace adsorbované vody
	1002	Si-O valenční vibrace
	684	O-H deformační vibrace charakteristické pro trioktaedrální vermikulit
	447	Si-O deformační vibrace
Ver/ZnO/650	3431	O-H valenční vibrace adsorbované vody
	1636	O-H deformační vibrace adsorbované vody
	1001	Si-O valenční vibrace
	685	O-H valenční vibrace
	454	vazba Zn-O valenční vibrace
CH	3310, 3196, 3122	valenční vibrace N-H skupiny, sekundární aminy a iminy
	2938	asymetrické valenční vibrace C-H vazeb methylenových skupin
	2856	symetrické valenční vibrace C-H vazeb methylenových skupin
	1636	C=N valenční vibrace iminů
	1604, 1581, 1533, 1492	N-H deformační vibrace sekundárních aminů a iminů, valenční vibrace C=C skupin aromatických kruhů
	824	mimorovinná deformační vibrace C-H skupin aromatických kruhů
	724	deformační vibrace C-H vazeb methylenových skupin

4.7 Analýza velikosti částic

U všech experimentálních vzorků byla prováděna analýza velikosti částic. K charakterizaci byl využit přístroj Horiba LA-950, který pracuje na principu laserové difrakce. Laserová difrakce se řadí mezi nejvyužívanější metody charakterizace velikosti částic. Jednotlivé naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. 4. K analýzám byly využity parametry průměrů d_{50} , d_{43} , d_m a span. Hodnota span je hodnotou uvádějící přesnost měření, která by neměla převyšovat hodnotu 3. Je bezrozměrnou hodnotou.

Analýzou vstupního anorganického nanokompozitního materiálu (Ver/ZnO/650) byla zjištěna vstupní velikost částic v intervalu hodnot 10,7 až 13,3 μm při hodnotě span

rovné 2,15. Přípravou organicko-anorganických nanokompozitních materiálů došlo k zmenšení velikostí částic.

Teoreticky se velikostní hodnoty částic organicko-anorganických nanokompozitních materiálů (Ver/ZnO/650/CH/11, Ver/ZnO/650/CH/21 a Ver/ZnO/650/CH/41) pohybovaly v intervalu 2,4 až 4,0 μm . U těchto vzorků lze předpokládat velikostní stabilitu, kterou lze potvrdit velikostí hodnoty span, jenž nepřevyšují hodnotu 1,1.

Částice o největším rozptylu průměrových hodnot se nacházejí ve vzorku Ver/ZnO/650/CH/12 a Ver/ZnO/650/CH/14. Míra těchto hodnot napovídá o přítomnosti stabilních aglomerátů částic nanokompozitních materiálů.

Tab. 4: Naměřené hodnoty velikosti částic experimentálních vzorků.

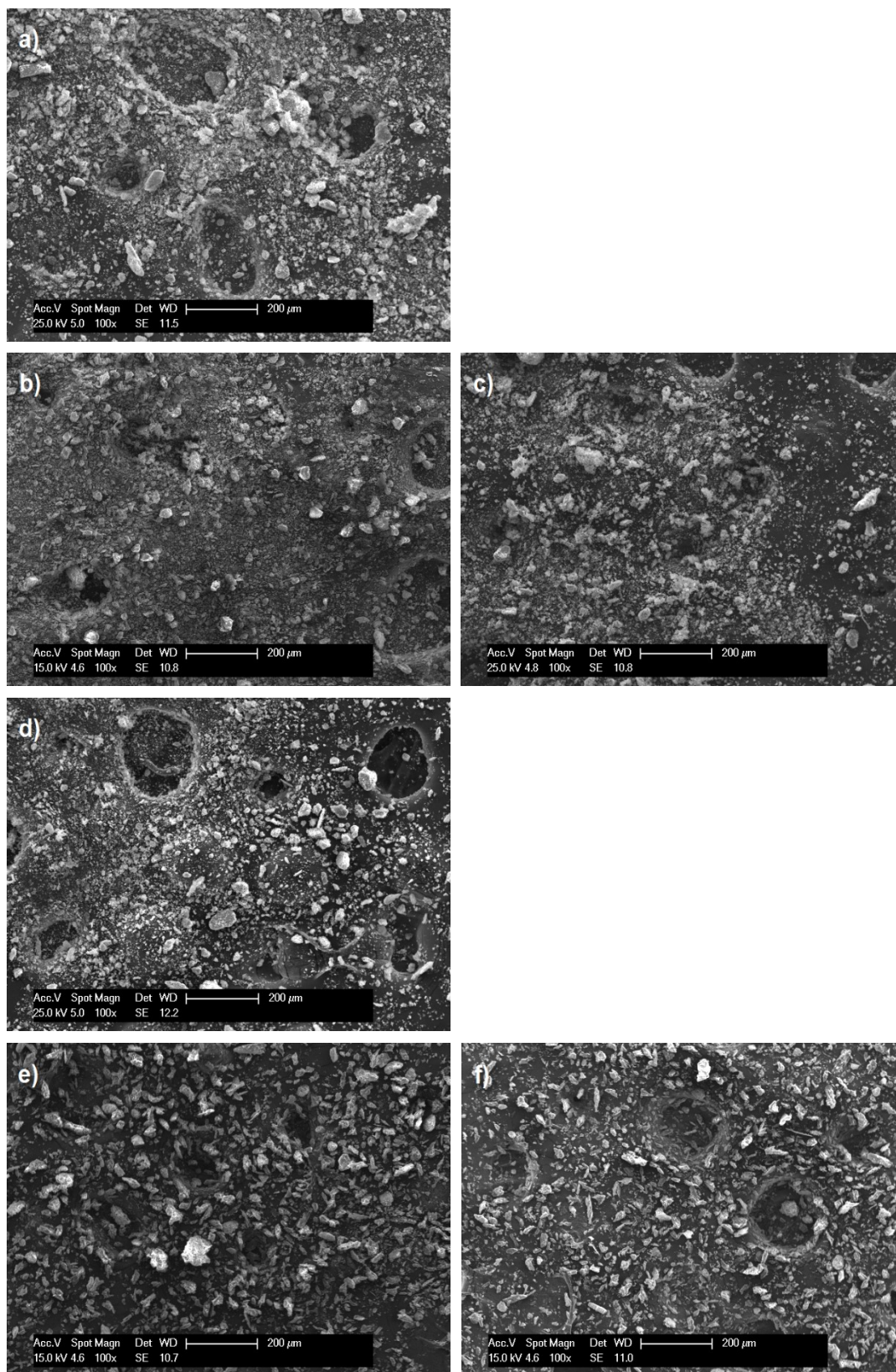
Vzorky	Medián d_{50}	Mode d_m	Geometrický průměr d_{43}	Standartní odchylka	Span
	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	
Ver/ZnO/650	10,69	12,21	13,33	12,10	2,15
Ver/ZnO/650/CH/11	3,89	4,03	3,51	1,67	1,02
Ver/ZnO/650/CH/12	73,17	79,17	49,84	62,85	2,11
Ver/ZnO/650/CH/14	14,96	26,46	17,29	33,32	3,62
Ver/ZnO/650/CH/21	2,86	2,88	2,40	1,24	1,03
Ver/ZnO/650/CH/41	3,75	3,88	3,31	1,69	1,06

4.8 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) umožňuje pozorování struktur experimentálních vzorků. Jednotlivé vzorky byly nanесeny na terčík potažený oboustrannou uhlikatou lepicí páskou a z důvodu zvodivění byly vzorky naprášeny v naprašovačce (*Polaron Rnage SC 7640*). Vzorky byly 2x naprášeny směsí zlata a paladia. Takto upravené vzorky byly umístěny do komory skenovacího elektronového mikroskopu (*Phillips XL series XL*), odvakuoovány a charakterizovány pomocí sekundárních elektronů (SE). Snímky byly pořizovány při zvětšení 100x. Většího zvětšení nebylo možno docílit, jelikož při dopadu elektronového svazku na povrch vzorku dochází k odpaření organické složky a snímek se

tak stává nerozlišitelným. Z tohoto důvodu nebylo možné přesně charakterizovat strukturní změny jednotlivých částic nanokompozitních materiálů.

Ze SEM snímků (obr. 12) lze vyvodit, že vzorky s nižším obsahem chlorhexidinu (CH) jsou tvořeny větším množstvím jemných částic, zatímco na SEM snímcích vzorků s vyšším podílem CH lze pozorovat větší částice, resp. agglomeráty částic nanokompozitních materiálů. Tento fakt mimo jiné lze vyvodit z analýz velikosti částic pomocí laserové difrakce.



Obr. 12: SEM snímky: a) Ver/ZnO/650, b) Ver/ZnO/650/CH/21, c) Ver/ZnO/650/CH/41, d) Ver/ZnO/650/CH/11, e) Ver/ZnO/650/CH/12, f) Ver/ZnO/650/CH/14

5 ZÁVĚR

Organicko-anorganické nanokompozitní materiály představují nové progresivní materiály téměř ve všech průmyslových oblastech. Schopnost cíleně manipulovat a slučovat jednotlivé složky dohromady nabízí možnost vytvářet materiály zcela nové, disponující ojedinělými a žádoucími vlastnostmi.

Cílem experimentální části bylo sledování vlivu organického plniva na bázi chlorhexidinu (CH) na strukturní a fázové vlastnosti komplexního organicko-anorganického nanokompozitního materiálu. Celkem bylo připraveno pět vzorků Ver/ZnO/650/CH o různé koncentraci CH. Metodami rentgenové difrakční analýzy (RTG) a infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací byly provedeny strukturní a fázové charakteristiky. Analýzy potvrdily přítomnost oxidu zinečnatého (ZnO) a interkalaci organické složky chlorhexidinu do vermikulitové struktury. U vzorků s vyšším obsahem CH byl však zaznamenán pokles ZnO ve struktuře. Tato skutečnost je zapříčiněna interkalací stabilnějšího organického plniva do vnitřní jílové struktury, jež je doprovázena vytěsněním molekul ZnO.

Z analýzy celkového organického uhlíku (TOC) je z naměřených výsledků patrné, že nejvyšší zastoupení uhlíku se vyskytuje ve vzorcích s vyšší koncentrací CH. S rostoucím poměrem organické složky se experimentální výsledky blížily teoretickým.

Charakterizace SEM a analýza velikosti částic potvrdily, že přípravou organicko-anorganického nanokompozitního materiálu došlo ke zmenšení velikosti částic. Ve vzorcích s nižší koncentrací CH se vyskytují velice jemné částice, zatímco vzorky s vyšší koncentrací mají tendenci vytvářet stabilní aglomeráty částic nanokompozitního materiálu.

Deklarované cíle bakalářské práce byly splněny. Nad rámec byly provedeny antibakteriální charakteristiky připravených experimentálních vzorků. Testy byly prováděny na bakteriálních kmenech *Staphylococcus aureus* CCM 3953, *Enterococcus faecalis* CCM 4224 a *Escherichia coli* CCM 3954. Z výsledků byla potvrzena dlouhodobá antibakteriální stabilita připravených organicko-anorganických nanokompozitních materiálů. Výsledky práce napovídají o potenciálním využití připravených experimentálních materiálů pro antibakteriální látky v lékařském či farmaceutickém průmyslu. Tyto výsledky budou využity a dále rozšířeny v budoucí diplomové práci.

Bakalářská práce vznikla v rámci řešení projektu CZ.1.05/1.1.00/02.0070 „IT4 Innovations Centre of Excellence project“ a SP2015/18 „Funkčně gradientní nanostrukturované materiály“.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BAKSI, Sangeeta a BISWAS, Soumitra. Nanocomposites – An Overview. *The Scitech Journal*. 2014, **01**(05), 22-30. ISSN 2347-7318.
- [2] MARTYNKOVÁ, Grażyna Simha, H RUEMMELI, Mark a ČECH BARABASZOVÁ, Karla. *Introduction to nanocomposite science of layered and tubular materials*. Hauppauge, N. Y.: Nova Science Publishers, 2012. ISBN 978-160-7417-392.
- [3] BARABASZOVÁ, Karla. *Nanotechnologie a nanomateriály*. Tiskárna Schenk, 2006. ISBN 80-248-1210-X.
- [4] AJAYAN, Pulickel M, SCHADLER, Linda S a BRAUN, Paul V. *Nanocomposite science and technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. ISBN 35-273-0359-6.
- [5] RAMADAN, Adham R., ESAWI, Amal M. K. a GAWAD, Ahmed Abdel. Effect of ball milling on the structure of Na⁺-montmorillonite and organo-montmorillonite (Cloisite 30B). *Applied Clay Science* [online]. 2010, **47** (3-4), 196-202 [cit. 26. 3. 2015]. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2009.10.002.
- [6] TSUZUKI, Takuya a McCORMICK, Paul G. Mechanochemical synthesis of nanoparticles. *Journal of materials science* [online]. 2004, **39**, 5143-5146 [cit. 26. 3. 2015]. Dostupné z: doi:10.1016/j.mencom.2011.09.012.
- [7] VALÁŠKOVÁ, Marta. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-811-3.
- [8] HAY, J. N.; SHAW, S. J. *Nanocomposites- properties and applications*. A Review of Nanocomposites 2000 [online]. AZO materials, 20011 [cit. 26. 1. 2015]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=936>.
- [9] WEISS, Zdeněk a KUŽVART, Miloš. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Karolinum, 2005. ISBN 978-80-2460-868-6.
- [10] HOLEŠOVÁ, Sylva, ŠTEMBÍREK, Jan, BARTOŠOVÁ, Ladislava, PRAŽANOVÁ, Gabriela, VALÁŠKOVÁ, Marta, SAMLÍKOVÁ, Magda a PAZDIORA, Erich. Antibacterial efficiency of vermiculite/chlorhexidine nanocomposites and results of

- the in vivo test of harmlessness of vermiculite. *Materials Science and Engineering* [online]. 2014, **42** (1), 466-473 [cit. 26. 1. 2015]. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2014.05.054>.
- [11] WITOON, Thongthai, PERMSIRIVANICH, Tinnavat a CHAREONPANICH, Metta. Chitosan-assisted combustion synthesis of CuO-ZnO nanocomposites: Effect of pH and chitosan concentration. *Ceramics International* [online]. 2013, **39** (3). Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2012.08.018.
- [12] REN, Guogang, HU, Duawei, W. C. CHENG, Eileen, A. VARGAS-REUS, Miguel, REIP, Paul a P. ALLAKER, Robert. Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *International Journal of Antimicrobial Agents* [online]. 2009, **33** (6), 587-590 [cit. 26. 3. 2015]. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijantimicag.2008.12.004.
- [13] JAGADISH, Chennupati a PEARTON, Stephen. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications*. Boston: Elsevier, 2006. ISBN 00-804-4722-8.
- [14] ABOLLINO, O., GIACOMINO, A., MALANDRINO, M. a MENTASTI, E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science* [online]. 2008, **3** (3-4), 227-236 [cit. 1. 4. 2015]. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2007.04.002.
- [15] SOHRABNEZHAD, Sh., MOGHADDAM, M.J. Mehdipour a SALAVATIYAN, T. Synthesis and characterization of CuO–montmorillonite nanocomposite by thermal decomposition method and antibacterial activity of nanocomposite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [online]. 2014, **125**, 73-78 [cit. 1. 4. 2015]. Dostupné z: doi:10.1016/j.saa.2014.01.080.
- [16] SANCHEZ, Clément, JULIÁN, Beatriz, BELLEVILLE, Philippe a POPALL, Michael. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2005, **15**, 3559-3592 [cit. 26. 1. 2015]. Dostupné z: doi:10.1039/b509097k.
- [17] BOURGEAT- LAMI, Elodie. Organic- Inorganic Nanocomposites: by Multiphase polymerisation. *MML Series* [online]. 2002, **5**, 149-194 [cit. 26. 1. 2015]. Dostupné z:

http://www.researchgate.net/publication/232660454_Organic-inorganic_nanocomposites_by_multiphase_polymerization.

- [18] WANG, Zhejung, SHEN, Ya a HAAPASALO, Markus. Dental materials with antibiofilm properties. *Dental Materials* [online]. 2014, **30** (2) [cit. 26. 1. 2015]. Dostupné z: doi:10.1016/j.dental.2013.12.001.
- [19] Chlorhexidine. *Chlorhexidine facts* [online], [cit. 11. 1. 2013]. Dostupné z: <http://chlorhexidinefacts.com/>.
- [20] BALAGOPAL, Shruti a ARJUNKUMAR, Radhika. Chlorhexidine: The Gold Standard Antiplate Agent. *Journal of Pharmaceutical sciences and Research*. 2013, **5** (12), 270- 274. ISSN: 0975-1459.
- [21] KIKLIS, Zoe. *Chemical Dental Plaque Control: Chlorhexidine Tooth Staining and Efficacy of Common Whitening Procedures*. Claremont, 2014. Senior Thesis. Claremont colleges.
- [22] SAHA, Kasturi, BUTOLA, B. S. a JOSHI, Mangala. Synthesis and characterization of chlorhexidine acetate drug–montmorillonite intercalates for antibacterial applications. *Applied Clay Science* [online]. 2014, **101**, 477-483 [cit. 1. 4. 2015]. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2014.09.010.
- [23] VAVŘÍKOVÁ, Eva a VINŠOVÁ, Jarmila. Chitosan a jeho farmaceutické aplikace. *Chemické listy* [online]. 2009, **103**, 56-55 [cit. 1. 4. 2015]. Dostupné z: http://chemicke-listy.cz/docs/full/2009_01_56-65.pdf.
- [24] WITOON, Thongthai, PERMSIRIVANICH, Tinnavat a CHAREONPANICH, Metta. Chitosan-assisted combustion synthesis of CuO–ZnO nanocomposites: Effect of pH and chitosan concentration. *Ceramics International* [online]. 2013, **39** (3), 3371-3375 [cit. 1. 4. 2015]. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2012.08.018.
- [25] MCMURRY, John. *Organická chemie*. Brno: VUTIUM, 2007. ISBN 978-80-214-3291-8.
- [26] ÖZDEMİR, Günseli, YAPAR, Saadet a LIMONCU, Mine Hosgör. Preparation of cetylpyridinium montmorillonite for antibacterial applications. *Applied Clay Science* [online]. 2013, **72**, 201-205 [cit. 1. 4. 2015]. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2013.01.010.

- [27] MALEK, Nik Ahmad Nizam Nik a RAMLI, Nur Isti'anah. Characterization and antibacterial activity of cetylpyridinium bromide (CPB) immobilized on kaolinite with different CPB loadings. *Applied Clay Science* [online]. 2015, **109-110**, 8-14 [cit. 1. 4. 2015]. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2015.03.007.
- [28] ECOWEEK. *Ecoweek* [online], [cit. 26. 1. 2015]. Dostupné z: <http://www.ecoweeek.ca/issues/ISarticle.asp?aid=1000167760>.
- [29] MALESU, V. K, SAHOO, D a NAYAK, PL. Chitosan-Sodium alginate nanocomposites blended with Cloisite 30B as a novel drug delivery system for anticancer drug curcumin. *International journal for applied biology and pharmaceutical technology*. 2001, **2**(3), 402-411. ISSN: 0976-4550.
- [30] AVELLA, Maurizio, De VLIEGER, Jan J., ERRICO, Maria Emanuela, FISCHER, Sabine, VACCA, Paolo a VOLPE, Maria Grazia. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry* [online]. 2005, vol. 93, issue 3, s. 467-474 [cit. 1. 4. 2015]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2004.10.024.
- [31] DARDER, Margarita, COLILLA, Montserrat a RUIZ-HITZKY, Eduardo. Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors. *Applied Clay Science* [online]. 2005, **28** (1-4), 199-208 [cit. 1. 4. 2015]. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2004.02.009.
- [32] ČECH BARABASZOVÁ, Karla, MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Kateřina, HOLEŠOVÁ, Sylva, RITZ, Michal a SIMHA MARTYNKOVÁ, Grażyna. *Vybrané instrumentální metody analýzy materiálů a nanomateriálů*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-810-6.